

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-328532

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 5/00		0823-4F		
B 3 2 B 7/02		9349-4F		
	27/20	Z 8413-4F		
C 0 9 D 5/00	PPG			
	PSD			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-125275

(22)出願日 平成6年(1994)6月7日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 大杉 高志

大阪府三島郡島本町百山2-2

(72)発明者 野村 茂樹

大阪府高槻市八丁西町3-19-203

(72)発明者 永田 敦善

大阪府大阪市都島区毛馬町1-8-22

(54)【発明の名称】 撥水性被膜

(57)【要約】

【目的】種々の基材に適応でき、安定した撥水性能と、いわゆる蓮の葉の表面を水滴が転がるのと同様の優れた撥水性を有する被膜を提供する。

【構成】少なくとも表面が疎水性の粒径1nm~1mmの微粒子と樹脂塗膜からなり、該微粒子が該樹脂塗膜表面積の20%以上の領域に露出されて固着されており、表面に凹凸形状を有する。微粒子は水との接触角が90°以上の基材からなる微粒子、又は表面に低級アルキル基を有する疎水性シリカ微粒子が特に好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも表面が疎水性である平均粒径1 nm～1 mmの微粒子と樹脂塗膜からなり、該微粒子が該樹脂塗膜表面積の20%以上の領域に露出されて固着されていることを特徴とする撥水性被膜。

【請求項2】請求項1記載の微粒子が、水との接触角が90°以上である基材からなることを特徴とする撥水性被膜。

【請求項3】請求項1記載の微粒子が、表面に低級アルキル基を有する疎水性シリカ微粒子であることを特徴とする撥水性被膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、撥水材、氷雪固着防止剤、防汚材等に利用される撥水性被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】撥水性を付与する素材としては、従来からシリコン系又はフッ素系樹脂化合物が多く用いられ、撥水性の被膜を形成する方法としては、一般的にはテフロン等のフルオロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた塗料を塗布し、乾燥後約400℃で1時間程度焼き付け処理を行う方法が多く用いられている（特開昭62-186133号公報）。

【0003】しかしながら、フッ素系樹脂の焼き付けによる方法では表面が平坦化されるため、撥水性としてはテフロン樹脂プレートと同程度（水との接触角で110°程度）が限界であり、いわゆる蓮の葉が水を弾くような撥水性は得られない。その上約400℃の高温で焼き付け工程を行うため、木材やプラスチックプレート等には適用が不可能である。

【0004】また、表面に微細な凹凸形状を設けることによって撥水性を発現する方法についても、基材表面を物理的にサンドブラスト法等で粗面化した後にフッ素系化合物でコーティングを行う方法（特開平4-343764号公報）、樹脂中にシリカ等の無機微粒子や有機微粒子を混合させる方法（特開平3-244679号公報）等が開示されている。

【0005】しかしながら、表面に凹凸形状を持つものは蓮の葉に近い、或いは同程度の撥水性を発現するものの、粗面化を行う前処理が必要であったり、樹脂中に粉体を分散させて凹凸形状を発現するため、粉体の分散のむらにより撥水性能にばらつきが生じる。さらに粉体の上に樹脂層が覆うため、凹凸形状が発現しにくい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は種々の基材に適応可能で、安定した撥水性能を有する被膜を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の撥水性被膜は、

少なくとも表面が疎水性である微粒子が樹脂塗膜表面積の20%以上の領域に露出されて固着された、表面に凹凸形状を有する被膜である。

【0008】上記微粒子の平均粒径は、小さくなると凹凸形状の効果が低下して接触角が小さくなり、大きくなると細かい水滴に対する撥水性が低下するので、1 nm～1 mmに限定される。

【0009】上記微粒子としては、例えば、水との接触角が90°以上である基材からなる微粒子、表面に低級アルキル基等を有する微粒子等が挙げられる。

【0010】上記水との接触角が90°以上である基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ化黒鉛、含フッ素樹脂、オルガノポリシロキサン等が挙げられる。

【0011】上記含フッ素樹脂としては、例えばテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロビニルエーテル（パーフルオロメチルエーテル等）、パーフルオロアリルエーテル、パーフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライド等のフッ素含有重合性モノマーの単独重合体（ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等）、それらの共重合体（ポリビニリデンフルオライド-ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等）、その一部変性品（前記重合体のエチレン又はプロピレン変性品等）などが挙げられる。

【0012】上記基材と水との接触角が小さくなると、撥水力より濡れ表面を大きくしようとする力の方が大きいため、凹凸形状になっても撥水性が向上しないので、水との接触角は90°以上が好ましく、さらには、微細な凹凸では水が入り込めなくなって水滴が浮いたような状態となり、表面を水滴が転がるような撥水性を発現するためには95°以上がより好ましい。

【0013】上記表面に低級アルキル基等を有する微粒子としては、例えば表面にメチル基やその他アルキル基、又はフッ化アルキル基を有する無機又は有機の微粒子が挙げられ、特に表面にメチル基、エチル基等の低級アルキル基を有する疎水性シリカ微粒子が好適に使用される。

【0014】上記疎水性シリカ微粒子としては、例えばAEROSIL R972D（日本アエロジル社）、Nipsil SS-50及びNipsil SS-30S（日本シリカ工業社）等、一般に市販されているものが使用可能である。

【0015】上記微粒子は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。上記微粒子が樹脂塗膜を被覆する面積は、少なくとも塗膜表面の水接触角が小さくなり撥水性が低下するので、20%以上に限定され、さらには、表面を水滴が転がるような撥水性能を安定して

3  
上がより好ましい。上記微粒  
積は、例えば塗膜表面を電子  
画像処理して微粒子が露出し  
とができる。

される樹脂塗膜の樹脂として  
硬化型、光硬化型、電子線硬  
げられる。

化させる際には必要に応じて  
さらにこれらの樹脂主成分以  
外に、充填剤、紫外線吸収剤、  
表面改質剤、脱泡剤、硬化助  
剤もよい。

厚は、小さくなると微粒子が  
膜の耐久性が低下するので、  
の3分の1以上であることが

生被膜は例えば以下のような

材に塗布する。上記基材とし  
ては、例えばプラスチック  
材合板、金属板等が使用さ  
れる。チック（FRP）等の成形体

塗布する方法としては、使用  
可能な方法が選択されるが、例  
え、スプレーコート法、バーコー  
ールコート法、ディップ

第1の工程で塗布した塗  
膜において、塗膜に表面が疎  
水性である。微粒子を付着させ  
る前に塗膜に固定することができ  
る。塗膜が未硬化又は半硬化状態

させる方法としては、特に限  
りなく、例えば塗膜上に直接微粒子  
を付着させたバレット等の容器に、樹  
脂微粒子と接するように載せ  
て塗膜ごと浸漬する方法等が  
あり、状態の塗膜に微粒子を接触  
させ、微粒子を付着させた後  
もよい。

第2の工程で得られた未  
硬化させた後、塗膜に固定  
剤を取り除く。硬化方法は、使  
用可能な方法が選択される。

なかった過剰の微粒子を取  
り除く。除去する方法等が利用でき  
る。状態の塗膜の粘着性の大き

4  
い樹脂の場合は塗膜の硬化前に過剰の微粒子を取り除  
き、その後樹脂を硬化させてもよい。取り除かれた過剰  
の微粒子は回収して再利用することによって、使用する  
微粒子の量を最小限に抑えることができる。

【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例につき説明する。以下  
「部」としたものは「重量部」を意味する。

（実施例1）アルミニウム板上に、不飽和ポリエステル  
樹脂（三井東圧化学社製：エステルV262-G）10  
0部に熱重合開始剤として55%メチルエチルケトン-  
ジメチルフタレート溶液1部、硬化助剤として6%ナフ  
テン酸コバルト溶液0.1部を添加した樹脂をスプレー  
コート法により塗布した。これを表面が疎水性である微  
粒子（日本アエロジル社製：AEROSIL R972  
D、表面メチル基一次粒子平均粒径14nm）で満たし  
た容器中に浸漬することによって表面に微粒子を付着さ  
せた後、過剰の微粒子をエアースプレーで除去して60  
°Cで1時間加熱することにより塗膜の硬化を行い、撥水  
性被膜を得た。この被膜につき、被膜表面5mm×5mm  
の顕微鏡写真を画像処理することで微粒子が露出した  
表面積の割合を求め、その結果を表1に示した。また室  
温23°C、湿度50%の室内において、針先に小さい水  
滴をつけ、これを上記被膜上に付着させ、その状態で接  
触角計（協和界面科学社製：接触角計CA-D型）を使  
用して接触角の測定を行い、撥水性の評価を行った。結  
果を表1に示した。

【0026】（実施例2）木材合板上に、多官能アクリ  
レート樹脂（日本化薬社製：カヤラッド DPCA-3  
0、カプロラクトン変性ジベンタエリスルトールヘキサ  
アクリレート）100部に光反応開始剤（チバガイギー  
社製：イルガキュア 1-184、1-ヒドロキシシク  
ロヘキシルフェニルケトン）2部、硬化助剤（日本化薬  
社製：カヤキュア E.P.A.、p-ジメチルアミノ安息  
香酸エチル）0.7部を添加した樹脂をバーコーターを  
使用して塗布した。これを50°Cで10分間熱風乾燥さ  
せた後にこの塗膜に表面が疎水性である微粒子（日本シ  
リカ工業社製：Nipsil SS-50、表面ジメチル  
シリコンオイル処理 一次粒子平均粒径24nm平均  
粒径1~2μm）を散布し、直ちに過剰の微粒子をエア  
ースプレーにより除去した。これを高圧水銀ランプによ  
り照射量が2000mJ/cm<sup>2</sup>になるように紫外線硬  
化させ、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1  
と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定  
し、結果を表1に示した。

【0027】（実施例3）アクリル樹脂プレート上に、  
溶媒乾燥型塗料（大日本色材社製：ノバフッソPF-2  
50、クリアフッソ樹脂塗料<ベース樹脂：ポリビニ  
リデンフルオライド-ポリテトラフルオロエチレン-バ  
ーフルオロプロピレン共重合体>）をドクターブレード  
を使用して塗布した。この塗膜に表面が疎水性である微

の微粒子を  
得た。この  
露出表面積及  
び水との接触  
角を測定

疎水性微粒  
子（住友  
タクリル酸  
と以外は同  
じ、実施例  
1と同様）  
の露出表面積  
及び水との接  
触角を測定し、  
結果を表1に  
示した。

表面が疎水  
性でない微  
粒子（日本  
シリカ工業  
社製：Nipsil  
SS-50、表面  
ジメチルシリ  
コンオイル処  
理）を散布し、  
直ちに過剰の  
微粒子をエア  
ースプレーで  
除去した。こ  
れを高圧水銀  
ランプにより  
照射し、紫外  
線硬化させた  
後、撥水性被  
膜を得た。こ  
の被膜につ  
き、実施例1  
と同様にして  
微粒子露出表  
面積及び水と  
の接触角を測  
定し、結果を  
表1に示した。

、表面が疎  
水性でない微  
粒子（日本  
シリカ工業  
社製：Nipsil  
SS-50、表面  
ジメチルシリ  
コンオイル処  
理）を散布し、  
直ちに過剰の  
微粒子をエア  
ースプレーで  
除去した。こ  
れを高圧水銀  
ランプにより  
照射し、紫外  
線硬化させた  
後、撥水性被  
膜を得た。こ  
の被膜につ  
き、実施例1  
と同様にして  
微粒子露出表  
面積及び水と  
の接触角を測  
定し、結果を  
表1に示した。

微粒子を使  
用して被膜を  
得た。この被  
膜に微粒子が  
露出したこと  
を確認し、結  
果を表1に示  
した。

、表面が疎  
水性でない微  
粒子（日本  
シリカ工業  
社製：Nipsil  
SS-50、表面  
ジメチルシリ  
コンオイル処  
理）を散布し、  
直ちに過剰の  
微粒子をエア  
ースプレーで  
除去した。こ  
れを高圧水銀  
ランプにより  
照射し、紫外  
線硬化させた  
後、撥水性被  
膜を得た。こ  
の被膜につ  
き、実施例1  
と同様にして  
微粒子露出表  
面積及び水と  
の接触角を測  
定し、結果を  
表1に示した。

疎水性微粒  
子（住友  
タクリル酸  
と以外は同  
じ、実施例  
1と同様）  
の露出表面積  
及び水との接  
触角を測定し、  
結果を表1に  
示した。

疎水性微  
粒（住友  
タクリル酸  
と以外は同  
じ、実施例  
1と同様）  
の露出表面積  
及び水との接  
触角を測定し、  
結果を表1に  
示した。